

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. September 2002 (06.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/068504 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08G 65/26**,  
C09D 11/00, 11/10, C09B 67/00, C09D 17/00

Hofheimer Strasse 2a, 65824 Schwalbach (DE). **PFRENGLE, Andreas** [DE/DE]; Badergasse 36, 55411 Bingen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/01989**

(74) **Anwalt: HÜTTER, Klaus**; Clariant Service GmbH, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
26. Februar 2002 (26.02.2002)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** CN, ID, IN, JP, KR, US, ZA.

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
101 09 483.3 28. Februar 2001 (28.02.2001) **DE**

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (DE).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): WINTER, Martin, Alexander** [DE/DE]; Wiesenstrasse 71, 65779 Kelkheim (DE). **METZ, Hans, Joachim** [DE/DE]; Jahnstrasse 36, 64285 Darmstadt (DE). **HARZ, Andreas** [DE/DE];

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** OXALKYLATION PRODUCTS PRODUCED FROM EPOXIDES AND AMINES AND THEIR USE IN PIGMENT PREPARATIONS

(54) **Bezeichnung:** OXALKYLIERUNGSPRODUKTE HERGESTELLT AUS EPOXIDEN UND AMINEN UND DEREN VERWENDUNG IN PIGMENTPRÄPARATIONEN

(57) **Abstract:** The invention relates to addition compounds of formula (1) in which: n is a number from 1 to 10; Z represents a group -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>- or a combination thereof; s is number from 1 to 200; B represents hydrogen, -CO-CH=CH-COOM, COCH(SO<sub>3</sub>M)CH<sub>2</sub>COOM, -CO-CH<sub>2</sub>-CH(SO<sub>3</sub>M)-COOM, -SO<sub>3</sub>M, -SO<sub>2</sub>M and/or -PO<sub>3</sub>MM, whereby M is preferably a cation selected from the group Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, (HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup> or (HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>, and; Y is a radical of an amine of formula (4). The inventive addition compounds are used as dispersing agents of solids, for example, pigments, particularly in aqueous media.

(57) **Zusammenfassung:** Additionsverbindungen der Formel (1), in der n eine Zahl von 1 bis 10, Z für eine Gruppe -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>- oder eine Kombination davon steht, s für eine Zahl zwischen 1 und 200 steht, B für Wasserstoff, -CO-CH=CH-COOM, COCH(SO<sub>3</sub>M)CH<sub>2</sub>COOM, -CO-CH<sub>2</sub>-CH(SO<sub>3</sub>M)-COOM, -SO<sub>3</sub>M, -SO<sub>2</sub>M und/oder -PO<sub>3</sub>MM steht, wobei M vorzugsweise ein Kation aus der Gruppe Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, (HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup> oder (HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> ist und Y ein Rest eines Amins der Formel (4) ist, werden als Dispergiergiermittel von Feststoffen, beispielsweise Pigmente, verwendet, insbesondere in wässrigen Medien.

WO 02/068504 A1

## Beschreibung

Oxalkylierungsprodukte hergestellt aus Epoxiden und Aminen und deren

### 5 Verwendung in Pigmentpräparationen

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet grenzflächenaktiver, tensidischer Mittel und betrifft oxalkylierte Additionsverbindungen, die durch Umsetzung von Polyepoxiden mit Aminen erhalten werden. Die Erfindung betrifft außerdem die

10 Herstellung der Additionsverbindungen sowie deren Verwendung als Dispergiermittel für Feststoffe, insbesondere Pigmente.

Bei der Herstellung von Feststoffdispersionen werden häufig oberflächenaktive Substanzen verwendet, die den mechanischen Aufwand bei der Dispergierung der

15 Feststoffe in flüssige Medien verringern sollen. Bei der Herstellung von Präparationen und Dispersionen von Farbmitteln, beispielsweise Dispersionsfarbstoffen, oder anorganischen und organischen Pigmenten, für Anwendungen in wässrigen oder organischen Medien wird eine Vielzahl nichtionischer, anionischer sowie kationischer Tenside zu diesem Zweck

20 eingesetzt. Bei der Einarbeitung von Pigmenten und deren Zubereitungen in Anstrichsysteme, Druckfarben und Kunststoffe treten zuweilen weitere Schwierigkeiten auf, da sich zahlreiche Pigmente im jeweiligen Anwendungsmedium nur sehr unzureichend und unter hohem Dispergieraufwand flockungsstabil feinverteilen lassen. Die anwendungstechnischen Eigenschaften

25 sind deshalb sehr oft unzureichend. So können sowohl schon während des Dispergiervorgangs als auch erst danach Flockungserscheinungen und Sedimentbildung auftreten, die zu unerwünschten Viskositätsänderungen des Anwendungsmediums, zu Farbtonänderungen und Verlusten an Farbstärke, Deckvermögen, Glanz, Homogenität, Brillanz sowie schlecht reproduzierbaren

30 Farbtönen und zu hoher Ablaufneigung im Falle von Lacken bei den gefärbten Materialien führen.

Die US-A-3,853,770 beschreibt Additionsprodukte aus Polyepoxiden und sekundären Aminen als Weichspüler für textile Materialien.

5 Diese Produkte sind jedoch nicht geeignet, die Fließfähigkeit sowie die Flockungsstabilität von wässrigen Pigmentdispersionen entscheidend zu verbessern, ohne dabei andere Parameter wie z.B. Farbstärke, Glanz, Farbton und Farbreinheit nachteilig zu beeinflussen.

10 Die EP-A-0 071 861 beschreibt Additionsverbindungen, die durch Reaktion von aus Bisphenol-A abgeleiteten Diepoxiden mit Phenolen erhalten und anschließend noch oxalkyliert werden. Als Anwendungsgebiet dieser meist wasserlöslichen Verbindungen wird die Dispergierung von Pigmenten beschrieben.

15 Die EP-A-0 044 025 sowie die DE-A-29 13 176 beschreiben Verbindungen, die ebenfalls durch Reaktion von aus Bisphenol-A abgeleiteten Diepoxiden und Etheraminen, die anschließend noch oxalkyliert werden, zugänglich sind. Diese ebenfalls wasserlöslichen Verbindungen werden auch als Dispergiermittel für Pigmente beschrieben. Die in diesen Druckschriften beschriebenen Produkte sind jedoch oftmals nicht geeignet, die Fließfähigkeit sowie die Flockungsstabilität bei Pigmentdispersionen zu gewährleisten, ohne dabei andere Parameter, wie z.B. die  
20 Farbstärke, nachteilig zu beeinflussen.

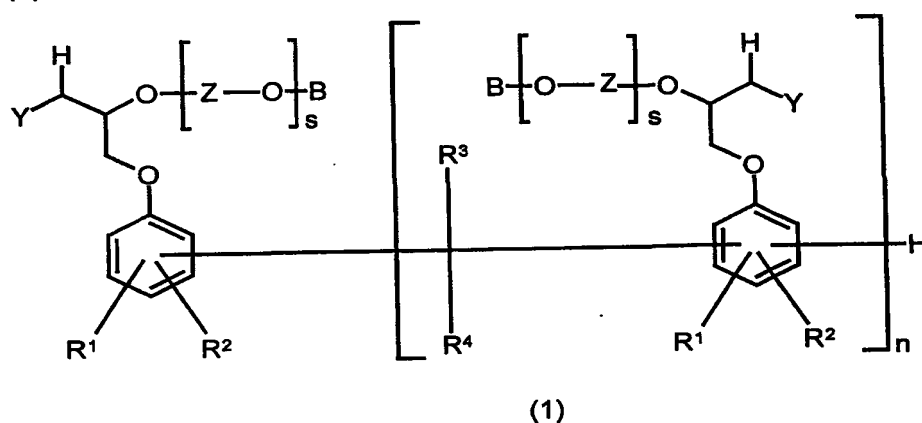
25 Die US-A-5,070,159 beschreibt Additionsprodukte, die aus Polyepoxiden und einem Gemisch von aliphatischen, aromatischen und/oder heterocyclischen Aminen hergestellt werden. Die Polyepoxide sind auf Basis von 2,3-Epoxypropyl-Novolaken mit 3 bis 11 Kernen aufgebaut. Die beschriebenen Additionsverbindungen sind jedoch nicht oxalkyliert und werden als Dispergiermittel für Feststoffe ausschließlich in organischen Medien beschrieben.

30 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, grenzflächenaktive Hilfsmittel für Feststoffdispersionen zur Verfügung zu stellen, die zur Herstellung gut fließfähiger, flockungsbeständiger sowie lagerstabiler Feststoffdispersionen, vorzugsweise Farbmitteldispersionen, für den Außen- und Innenanstrich geeignet,

weitgehend frei von den vorstehend genannten Nachteilen sind und nicht auf Bisphenol-A aufbauen.

Es wurde gefunden, dass nachstehend definierte Oxalkylierungsprodukte,  
 5 hergestellt aus Epoxiden und Aminen, überraschenderweise diese Aufgaben lösen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Additionsverbindungen der Formel (1),



10

in der

n

 $R^1, R^2$ 

eine Zahl von 1 bis 10, beispielsweise 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;  
 gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom oder  
 ein gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Rest mit 1 bis 4  
 Kohlenstoffatomen sind;

15

 $R^3, R^4$ 

gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom oder  
 Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen sind, und das Brückenglied



20

Z

jeweils in ortho- oder meta-Position zum phenolischen O-Atom steht;  
 für eine Gruppe  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$  oder  
 eine Kombination davon steht,

s

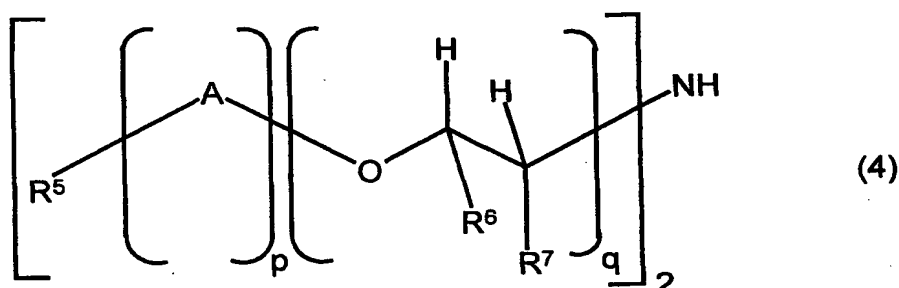
für eine Zahl zwischen 1 und 200 steht,

B

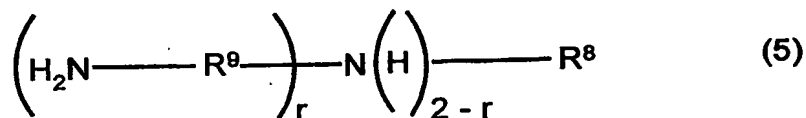
für Wasserstoff,  $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOM}$ ,

-COCH(SO<sub>3</sub>M)CH<sub>2</sub>COOM, -CO-CH<sub>2</sub>-CH(SO<sub>3</sub>M)-COOM, -SO<sub>3</sub>M,  
 -SO<sub>2</sub>M und/oder -PO<sub>3</sub>MM steht, wobei M ein Kation ist, vorzugsweise  
 aus der Gruppe Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>,  
 (HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup> oder (HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> und  
 ein Rest eines Amins der Formel (4) ist

5 Y



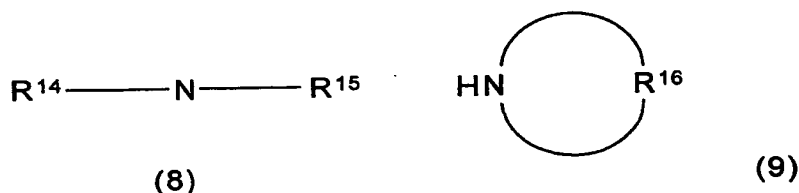
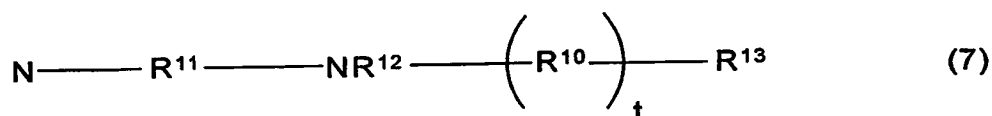
- in der
- 10 R<sup>5</sup> für einen gesättigten oder ein- oder mehrfach ungesättigten aliphatischen Rest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen steht,
- A für Phenylen oder Naphthylen steht,
- p Null oder 1 ist,
- R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> jeweils Wasserstoff oder ein Methylrest sind, jedoch nicht gleichzeitig ein
- 15 Methylrest, und
- q eine Zahl von 0 bis 40 ist;
- und/oder Y ein Rest eines Amins der allgemeinen Formel (5) ist



20

- in der
- r für eine Zahl von 0 bis 2 steht,
- R<sup>8</sup> für einen gesättigten oder ein- oder mehrfach ungesättigten aliphatischen Rest mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen steht und
- 25 R<sup>9</sup> für eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

und/oder Y ein Rest der Amine der allgemeinen Formeln (6), (7), (8) und/oder (9) ist



- 5    worin
- t        für 0 oder 1 steht,
- R<sup>10</sup>      für eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,
- R<sup>11</sup>      für eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,
- R<sup>12</sup>      für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4
- 10   Kohlenstoffatomen,
- R<sup>13</sup>      für ein gesättigtes oder ein- oder mehrfach ungesättigtes, ein- oder
- mehrkerniges heterocyclisches oder carbocyclisches Ringsystem mit 3 bis
- 18 C-Atomen, das gegebenenfalls noch 1, 2 oder 3 weitere Heteroatome
- 15   aus der Gruppe N, S und O im Ring enthält, wobei das Ringsystem durch
- einen oder mehrere, z.B. 1, 2 oder 3, der Reste R<sup>17</sup>, Halogenatome wie -F,
- Cl sowie -Br, -OR<sup>17</sup>, -NR<sup>17</sup>R<sup>18</sup>, -COOR<sup>17</sup>, -CONR<sup>17</sup>R<sup>18</sup>, -NR<sup>17</sup>-COR<sup>18</sup>, -NO<sub>2</sub>,
- CN oder CF<sub>3</sub> substituiert sein kann, wobei R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> unabhängig
- voneinander für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 10
- Kohlenstoffatomen, insbesondere Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1
- 20   bis 4 Kohlenstoffatomen stehen,
- R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>    gleich oder verschieden sind und jeweils für einen gesättigten oder
- ein- oder mehrfach ungesättigten aliphatischen Rest mit 1 bis 24
- Kohlenstoffatomen stehen; und

- 5  $R^{16}$  zusammen mit dem Stickstoffatom der Formel (9) ein 5- bis 7-gliedriges heterocyclisches Ringsystem bildet, das gegebenenfalls noch 1, 2 oder 3 weitere Heteroatome aus der Gruppe N, S und O im Ring enthält, wobei das Ringsystem durch einen oder mehrere der Reste  $R^{17}$ , Halogenatome wie -F, -Cl sowie -Br, -OR<sup>17</sup>, -NR<sup>17</sup>R<sup>18</sup>, -COOR<sup>17</sup>, -CONR<sup>17</sup>R<sup>18</sup>, -NR<sup>17</sup>-COR<sup>18</sup>, -NO<sub>2</sub>, -CN oder CF<sub>3</sub> substituiert sein kann.

Gegenstand der Erfindung sind auch Mischungen von Additionsverbindungen der Formel (1), so dass die Zahl n auch gebrochene Werte annehmen kann, wie z.B.

10 1,1 bis 10, vorzugsweise 1,2 bis 6.

$R^1$  und  $R^2$  bedeuten vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl.

$R^3$  und  $R^4$  bedeuten vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl.

Vorzugsweise bedeutet s eine Zahl von 5 bis 100, insbesondere von 10 bis 40.

15 M bedeutet vorzugsweise Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Ammoniumion, das alkylsubstituiert sein kann.

$R^5$  bedeutet vorzugsweise ein C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl.

Vorzugsweise bedeutet q eine Zahl von 2 bis 25, insbesondere von 4 bis 12.

Vorzugsweise bedeutet r die Zahl 1 oder 2.

$R^8$  bedeutet vorzugsweise C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl.

20  $R^9$  bedeutet vorzugsweise Propylen oder Butylen.

Vorzugsweise bedeutet t die Zahl 1.

$R^{10}$  bedeutet vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen.

$R^{11}$  bedeutet vorzugsweise Ethylen oder Propylen.

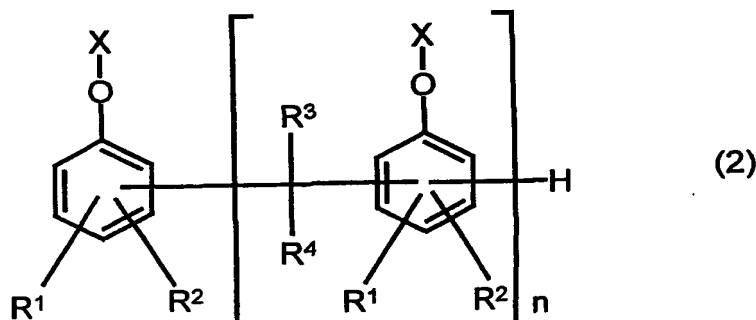
$R^{12}$  bedeutet vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl.

25  $R^{13}$  bedeutet vorzugsweise Phenyl, Naphthyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Piperidinyl, Oxazolidinyl, Imidazolyl, Pyrrolyl, Pyrrolidinyl, Carbazolyl, Benzthiazolyl, Benzimidazolyl, Dihydropyrrolyl, Dihydropyrazolyl und Oxazolidonyl.

$R^{14}$  und  $R^{15}$  bedeuten vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl.

30 Die Verbindung der Formel (9) bedeutet vorzugsweise Pyrazol, Triazol, Piperidin, Oxazolidin, Imidazol, Pyrrol, Pyrrolidin, Carbazol, Dihydropyrrol, Dihydropyrazol, Oxazolidon, Morphin, Dihydropyridin oder Azepin.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der Additionsverbindungen der Formel (1), indem man eine Epoxyverbindung der Formel (2)



5

worin X die Bedeutung 2,3-Epoxypropyl hat, mit einem oder mehreren Aminen der Formeln (4) bis (9) umgesetzt, oxalkyliert und das entstandene Oxalkylat gegebenenfalls mit Maleinsäureanhydrid halbverestert und gegebenenfalls sulfiert.

10

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Reaktionsprodukt, erhältlich nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren.

15

Als Epoxide der Formel (2) eignen sich handelsübliche polyfunktionelle Epoxide auf Basis von Novolaken. Novolake können nach üblichen Verfahren z.B. durch Kondensation von Phenolen und/oder Alkylphenolen mit Alkanalen in Gegenwart von sauren Katalysatoren kondensiert werden.

20

Die  $\begin{array}{c} \text{R}^3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{R}^4 \end{array}$ -Gruppe steht in o- oder m-Position zur -O-X-Gruppe.

25

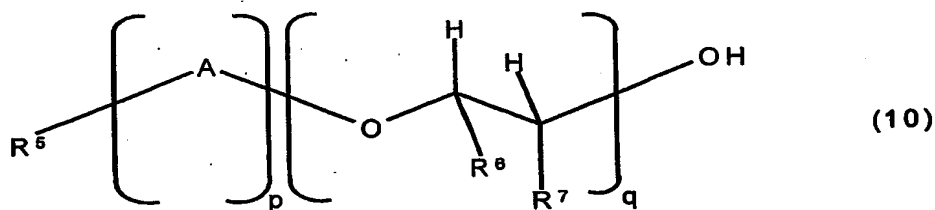
Zur Synthese der Epoxide werden die phenolischen Hydroxylgruppen nach üblichen Verfahren, z.B. wie in US 2,505,486 beschrieben, beispielsweise mit Epichlorhydrin zum Glycidylether umgesetzt.

Von besonderem Interesse sind Polyepoxide der allgemeinen Formel (2), in der  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, Methyl, Ethyl,



- 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, *sec*-Butyl oder *tert*.-Butyl bedeuten. Die allgemeine Formel (2) ist als idealisierte Formel anzusehen und beschreibt daher auch alle handelsüblichen Polyepoxide, bei denen aufgrund von Nebenreaktionen bei der Einführung der Epoxygruppe an die phenolische Hydroxygruppe nicht alle Hydroxylgruppen verethert und in den 2,3-Epoxypropylrest überführt werden. Ausgangsprodukt für das erfindungsgemäße Verfahren sind deshalb auch Polyepoxide, in denen bis zu 30 % aller X in der allgemeinen Formel (2) andere synthesebedingte Reste beschreiben, z.B. 2,3-Dihydroxy-prop-1-yl- und/oder 3-Chlor-2-hydroxy-prop-1-yl-Reste. Dem Fachmann ist außerdem bekannt, dass bei der Herstellung von Novolaken nach üblichen Verfahren, z.B. durch Kondensation von Phenolen und/oder Alkylphenolen mit Alkanalen in Gegenwart von sauren Katalysatoren, vielfach Gemische verschiedener Kondensate entstehen können. Da aus Kostengründen solche Gemische im allgemeinen nicht in die reinen Spezies getrennt werden, kann der Index n auch Werte annehmen, die von den ganzen Zahlen abweichen.
- Ein Beispiel für handelsübliche Polyepoxide der allgemeinen Formel (2) sind z.B. die <sup>®</sup>ARALDITE.

- Die sekundären Etheramine der Formel (4) sind z.B. gemäß dem in der DE-A-2 555 895 beschriebenen Verfahren zugänglich. Dabei werden Oxalkylate der Formel (10)



- in flüssiger Phase mit Ammoniak und Wasserstoff in Anwesenheit von (De)hydrierungskatalysatoren, beispielsweise Nickel- und Kobaltkatalysatoren, umgesetzt.

Als Reste  $R^5$  der sekundären Etheramine der allgemeinen Formel (4) kommen insbesondere die Alkylreste von Fettalkoholen, die aus natürlichen Fetten und Ölen gewonnen werden sowie von Alkoholen aus der Oxosynthese in Frage. Von den Aminen, wie sie die allgemeinen Formeln (4), (5), (6), (7), (8) und (9)

5 beschreiben, seien genannt:

Octylamin, Decylamin, Dodecylamin, Tetradecylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin, Cocosfettamin, Laurylamin, Oleylamin, Rapsölfettamin, Stearylamin, Talgfettamin, Dicocosalkylpentaoxoethylamin, Didecylamin, Diisotridecylamin, Distearylamin, Ditalgfettamin, Dicocosamin,

10 Talgfettpropylendiamin, Oleylpropylendiamin, Laurylpropylendiamin, N,N-Bis(aminopropyl)-Talgfettamin, 1-(3-Aminopropyl)imidazol sowie Furfurylamin.

Bei der Umsetzung der Amine mit dem Polyepoxid der allgemeinen Formel (2) werden vorzugsweise 50 bis 100 %, insbesondere 70 bis 100 %, der

15 2,3-Epoxypropylreste mit einem Amin der allgemeinen Formel (4) oder Mischungen mehrerer Amine der allgemeinen Formel (4) sowie vorzugsweise 0 bis 50 %, insbesondere 0 bis 30 %, mit Aminen der allgemeinen Formel (5), (6), (7), (8) und/oder (9) zur Reaktion gebracht.

20 Das Epoxid wird vorzugsweise in einem Reaktionsschritt mit dem entsprechenden Amin oder der Amin-Mischung zur Reaktion gebracht. Dabei kann die Reaktion in Gegenwart oder in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden, die unter den Reaktionsbedingungen inert oder zumindest vernachlässigbar reaktiv sind. Zu nennen sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe, insbesondere

25 aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Toluol, oder Ethylenglykolether wie z.B. Ethylenglykolmonomethylether. Die Reaktion kann bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise bei 40 bis 160°C, durchgeführt werden. Es ist zweckmäßig, die Reaktion unter Ausschluss von Sauerstoff durchzuführen. Als Katalysatoren für die Epoxidringöffnung kommen insbesondere saure Katalysatoren wie z.B.

30 Aluminiumchlorid oder Phenole in Betracht.

Die anschließende Oxalkylierung der mit den Aminen geöffneten Glycidylether an der Hydroxylgruppe erfolgt nach bekannten Methoden, vorzugsweise mit

Alkalihydroxiden oder Alkalialkoxiden als Katalysator bei 100 bis 200°C, bevorzugt bei 140 bis 180°C. Die Menge Ethylenoxid und/oder Propylenoxid wird so bemessen, dass eine stabile Emulgierbarkeit oder völlige Löslichkeit der Anlagerungsprodukte in Wasser erreicht wird. Bevorzugt werden je Hydroxygruppe der 1,2-Aminoalkoholgruppe 1 bis 200, vorzugsweise 10 bis 40, Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid angelagert. Man kann aber auch zunächst mit Propylenoxid eine Polyoxypropylenkette und anschließend mit Ethylenoxid eine Polyoxyethylenkette einfügen. Die Menge des angelagerten Alkylenoxides bemisst sich dabei auch nach dem beabsichtigten Einsatzzweck und dem damit angestrebten Grad der Hydrophilie. Als Alkalihydroxid eignen sich Kaliumhydroxid und/oder Natriumhydroxid, als Alkalialkoxid Natriummethylat oder -ethylat. Die Konzentration des Katalysators soll bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Amin-Glycidylether-Addukt, bei Beginn der Oxalkylierung sein. Die Oxalkylierung kann drucklos oder in Druckgefäßen mit Propylen- oder bevorzugt Ethylenoxid oder Mischungen von beiden durchgeführt werden, wobei das Alkylenoxid gasförmig oder flüssig zugeführt werden kann. Der Arbeitsdruck bei der Durchführung in Druckgefäßen beträgt 1 bis 10 bar, vorzugsweise 2 bis 6 bar. Die erhaltenen Verbindungen oder Mischungen von Verbindungen können entweder direkt oder als wässrige und/oder organische Lösung, je nach beabsichtigtem Einsatzzweck, verwendet werden.

Sollen die terminalen Hydroxylgruppen aufgrund des beabsichtigten Einsatzzwecks des Dispergiermittels weiter umgesetzt werden, können diese entweder mit entsprechenden stöchiometrischen oder substöchiometrisch Mengen (bezogen auf die terminalen Hydroxylgruppen) an Maleinsäureanhydrid oder anderen reaktiven Maleinsäurederivaten vollständig oder teilweise in die entsprechenden Maleinsäurehalbester überführt werden. Die Halbveresterung erfolgt durch Mischen und Verrühren von z.B. Maleinsäureanhydrid mit dem oxalkylierten Amin-Glycidylether-Addukt bei 10 bis 110°C, bevorzugt bei 40 bis 80°C, wahlweise in Anwesenheit von Alkalihydroxiden, deren Konzentration 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, betragen soll. Da Maleinsäureanhydrid zur Sublimation neigt, kann es verfahrenstechnisch von

Vorteil sein, in Druckgefäßen unter einem Überdruck von ca. 0,2 bis 1,0 bar Inertgas zu arbeiten und außerdem für kräftige Durchmischung zu sorgen.

Die Überführung der Maleinsäurehalbester in die entsprechenden  
5 Sulfobernsteinsäurehalbester erfolgt durch Zugabe von wässriger Sulfit- oder Hydrogensulfitlösung. Dabei kann die Menge der Lösung so bemessen sein, daß entweder alle oder auch nur ein Teil der Maleinsäurehalbestergruppen in Sulfobernsteinsäurehalbestergruppen überführt werden. Dabei werden auf jede  
10 umzusetzende Maleinsäurehalbestergruppe 1,0 bis 2,0 Äquivalente, bevorzugt 1,05 bis 1,15 Äquivalente, Alkali- oder Erdalkalisulfit, Hydrogensulfit oder Disulfit eingesetzt. Werden bei dieser Umsetzung wässrige Lösungen von Sulfiten eingesetzt, entstehen die entsprechenden neutralen Salze der Sulfobernsteinsäurehalbester. Werden wässrige Lösungen von Hydrogensulfiten eingesetzt, entstehen saure Halbestersalze. Die zugesetzte Wassermenge kann  
15 30 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung oder Mischung, betragen. Sie ist insbesondere von der Löslichkeit der Sulfobernsteinsäurehalbester sowie der Viskosität der Lösung abhängig.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich zum Dispergieren von  
20 Feststoffen, insbesondere in wässrigen Flüssigkeiten. Zu erwähnen sind Dispersionen, die als Feststoffe beispielsweise feinteilige Erze, Mineralien, schwer- oder unlösliche Salze, Wachs- oder Kunststoffteilchen, Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, optische Aufheller, UV-Absorber bzw. Lichtschutzstabilisatoren, insbesondere Farbstoffe und organische oder  
25 anorganische Pigmente enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Pigmentpräparationen, enthaltend

- 30 a) 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere 10 bis 50 Gew.-%, eines oder mehrerer Pigmente;  
b) 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 8 bis 30 Gew.-%, mindestens einer Verbindung der Formel (1) oder mindestens eines der nach vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellten

Oxalkylierungsprodukte aus Epoxiden der Formel (2) und Aminen der Formeln (4) bis (9);

- c) 0 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0 bis 30 Gew.-% an weiteren Zusatzstoffen; und
- 5 d) 10 bis 80 Gew.-% Wasser,
- jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht (100 Gew.-%) der Pigmentpräparation.

- Die Pigmente, die in den erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten sind, unterliegen keiner Beschränkung. Sie können organischer oder anorganischer
- 10 Natur sein. Beispiele für organische Pigmente im Sinne der Erfindung sind Monoazopigmente, Disazopigmente, verlackte Azopigmente, Triphenylmethanpigmente, Thioindigopigmente, Thiazinindigopigmente, Perylenpigmente, Perinonpigmente, Anthanthronpigmente, Diketopyrrolpyrrolpigmente, Dioxazinpigmente, Chinacridonpigmente,
- 15 Phthalocyaninpigmente, Isoindolinonpigmente, Isoindolinpigmente, Benzimidazonpigmente, Naphtholpigmente und Chinophthalonpigmente. Insbesondere zu nennen sind ebenfalls saure bis alkalische Ruße aus der Gruppe Furnaceruße oder Gasruße.
- 20 Geeignete anorganische Pigmente sind beispielsweise Titandioxide, Zinksulfide, Eisenoxide, Chromoxide, Ultramarin, Nickel- oder Chromantimontitanoxide, Cobaltoxide sowie Bismutvanadate.

- Weitere übliche Zusatzstoffe sind beispielsweise anionische, kationische oder
- 25 nichtionische Tenside, Additive zum Einstellen der Rheologie, als Dispergiermittel wirkende Pigmentderivate, z.B. N-(C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>)-Alkyl- oder N-(C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>)-Alkenylphthalimide, die in der EP-A-0 542 052 genannten Harnstoffverbindungen, schaumreduzierende Mittel, Konservierungsmittel, Gerüstsubstanzen, die in Emulgier- und Dispergierformulierungen verwendet werden, das Eintrocknen
- 30 verhin dernde Zusätze, wie z.B. Glykole wie Propandiol-1,2, Monoethylenglykol oder Diethylenglykol, höhermolekulare Polyetherpolyole, welche ein als Zahlenmittel bestimmtes Molekulargewicht von 250 bis 10000, insbesondere 250 bis 2000 besitzen, mit einem Siedepunkt bei Normaldruck von größer 150°C. Als

Polyetherpolyole kommen dabei Homo-, Co- oder Block-Co-Polyetherpolyole in Frage, die durch Umsetzung von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid mit Wasser oder niedermolekularen Alkoholen oder Aminen hergestellt werden können.

- 5 Als Tenside eignen sich alle bekannten anionischen, kationischen und nichtionischen grenzflächenaktiven Verbindungen. Besonders bewährt haben sich Tenside, die eine oder mehrere mittel- oder langkettige Kohlenwasserstoffkette besitzen. Von der Vielzahl der Verbindungen soll an dieser Stelle nur eine Auswahl aufgeführt werden, ohne jedoch die Anwendbarkeit der erfindungsgemäßen
- 10 Verbindungen auf diese Beispiele einzuschränken. Beispiele sind Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylphosphate, Alkylbenzolsulfonate wie Laurylsulfat, Stearylsulfat, Dodecylsulfonate, Octadecylsulfate, Dodecylsulfonate, Kondensationsprodukte aus Fettsäure und Taurin oder Hydroxyethansulfonsäure, Alkoxylierungsprodukte von Alkylphenolen, Ricinusölkolophoniumestern, Fettalkoholen, Fettaminen,
- 15 Fettsäuren, und Fettsäureamiden, Umsetzungsprodukte aus Nonylphenol und kürzerkettigen, substituierten Alkylphenolen sowie deren polymeren Derivaten, z.B. Formaldehyd-Kondensationsprodukten sowie polymere Verbindungen wie z.B. Polyacrylaten.

- Auf dieser Basis hergestellte, wässrige Dispersionen eignen sich in
- 20 hervorragender Weise zur Pigmentierung hydrophiler als auch hydrophober Systeme und zeichnen sich durch sehr niedrige Antrocknungs- oder Austrocknungsneigung aus.

- Ein besonders hervorzuhebendes Merkmal ist die deutlich verbesserte
- 25 Redispergierbarkeit von an- oder eingetrockneten Präparationsanteilen.

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen, indem die Verbindung(en) der Formel (1) und gegebenenfalls die weiteren Zusatzstoffe bei der Pigmentsynthese,
- 30 oder während eines der üblichen Formierungsschritte wie Mahlung, Dispergierung oder Finish oder auch erst bei der Einarbeitung des Pigments in das Anwendungsmedium zugegeben werden. Die Verbindung der Formel (1) kann dabei in reiner oder gelöster Form dem als Feststoff oder als Dispersion in Wasser

oder einem organischen Lösemittel vorliegenden Pigment zugegeben werden. Dispergier- und Mahlprozesse erfolgen je nach Kornhärte des verwendeten Pigments in bekannter Weise, beispielsweise in Sägezahnrührern (Dissolvern), Rotor-Stator-Mühlen, Turbulent-Schnellmischern, Kugel-, Sand- oder Perlmühlen,  
5 in Knetaggregaten oder auf Walzenstühlen.

Die auf diese Weise hergestellten flüssig bis pastösen Pigmentpräparationen sind für jeden Zweck verfügbar, für den Farbmitteldispersionen üblicherweise anwendbar sind und hohe Anforderungen an Flockungs- und/oder Lagerstabilität,  
10 Viskositätsänderungen des Anwendungsmediums, Farbtonänderungen, Farbstärke, Deckvermögen, Glanz, Homogenität und Brillanz gestellt werden.

So eignen sie sich beispielsweise zum Färben natürlicher sowie synthetischer Materialien. Besonders wertvoll sind sie für die Pigmentierung von Anstrich- und  
15 Dispersionsfarben, Dispersionslacken, für Druckfarben, beispielsweise Textildruck-, Flexodruck- oder Tiefdruckfarben, für Tapetenfarben, für wasserverdünnbare Lacke, für Holzschutzsysteme, für Putze, für Holzbeizen, für Papiermassen, für Buntstiftminen, Faserschreiber, Tuschen, Pasten für Kugelschreiber, Kreiden, Wasch- und Reinigungsmittel, Schuhpflegemittel,  
20 Einfärbung von Latex-Produkten, Schleifmitteln sowie zum Einfärben von Kunststoffen und hochmolekularen Materialien.

Außerdem eignen sich die erfindungsgemäßen Pigmentdispersionen als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie z.B. Ein- oder Zweikomponentenpulvertönern (auch Ein- oder Zweikomponenten Entwickler  
25 genannt), Magnettonern, Flüssigtonern, Polymerisationstonern sowie weiteren Spezialtonern (L.B. Schein, "Electrophotography and Development Physics"; Springer Series in Electrophysics 14, Springer Verlag, 2<sup>nd</sup> edition, 1992). Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Pigmentdispersionen geeignet, als Farbmittel in Ink-Jet Tinten auf wässriger und nichtwässriger Basis, sowie in  
30 solchen Tinten, die nach dem Hot-melt Verfahren arbeiten oder auf Microemulsionen basieren.

Die erfindungsgemäßen Pigmentdispersionen sind in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar zeichnen sich gegenüber herkömmlichen Pigmentdispersionen durch eine hervorragende Flockungs- sowie Lagerstabilität in zahlreichen wässrigen Dispersionsfarben aus. Werden zur Herstellung der Pigmentdispersionen Additive  
5 verwendet, die mit hydrophoben Lackbindemittel-Systemen kompatibel sind, so lassen sich auch in hydrophoben Medien flockungsstabile Dispersionen herstellen. Hervorzuheben sind insbesondere die guten rheologischen Eigenschaften sowie die ausgezeichnete Verteilbarkeit in unterschiedlichen Anwendungsmedien. Die erfindungsgemäßen Dispergiermittel ermöglichen es also, auch in Kombination  
10 mit geeigneten anderen Hilfsmitteln, beim Dispergierprozess die volle Farbstärke und Brillanz der Pigmente zu erreichen und im Anwendungsmedium dauerhaft zu stabilisieren. Helle und brillante Farbtöne werden durch die geringe Eigenfärbung der erfindungsgemäßen Dispergiermittel nicht beeinträchtigt.

15 Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung, Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, Teile bedeutet Gewichtsanteile. Viskositäten wurden bei 23°C mit einem Kegel-Platten Viskosimeter gemessen, sie sind bezogen auf ein Schergefälle von  $D = 60 \text{ sec}^{-1}$ . Raumtemperatur bedeutet eine Temperatur von etwa 25°C.

20

#### Herstellungsbeispiel 1

In einem Rührgefäß wurden 457,5 Teile eines Amins der Formel (4) mit  $R^6$ ,  $R^7$  = Wasserstoff,  $R^5$  = Alkylrest des Cocosfettalkohols,  $p = 0$ , und  $q = 5$ , sowie 0,26 Teile Phenol unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Diese Mischung wurde  
25 auf 100°C Innentemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur 129,6 Teile eines feingepulverten Polyepoxids der idealisierten Struktur in Formel (2) mit  $R^1$  = 2-Methyl,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  = Wasserstoff,  $n = 5$ , Epoxyequivalentgewicht 225 [g/eq] (<sup>®</sup>Araldit ECN 1273), innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Die Mischung wurde innerhalb von 45 Minuten auf eine Innentemperatur von 150°C erwärmt und die  
30 Reaktionsmischung 7 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das erhaltene Additionsprodukt war leicht gelblich gefärbt aber klar, es hatte eine Viskosität von



$\eta = 1125$  mPas.

492,1 Teile des Additionsprodukts wurden in ein Druckgefäß überführt und unter Rühren mit 3,0 Teile Kaliumhydroxid-Lösung (40 gew.-%ig) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 150°C erwärmt und mit leichtem Vakuum das  
5 Wasser der Kaliumlauge innerhalb von ca. 30 Minuten abdestilliert. Dann wurde unter Rühren und Zuführung von 532,0 Teile Ethylenoxid bei 150 bis 160°C unter Aufrechterhaltung eines Druckes von etwa 4 bis 6 bar innerhalb von 70 Minuten oxethyliert. Nachdem das gesamte Ethylenoxid aufgedrückt war, wurde noch  
10 30 Minuten bei 120°C Innentemperatur nachgerührt. Das erhaltene Oxethylat lag bei Raumtemperatur als leicht gelbliche, trübe zähflüssige Masse mit einer Viskosität von  $\eta = 27375$  mPas vor.

#### Herstellungsbeispiel 2

In einem Rührgefäß wurden 205,9 Teile eines Amins der Formel (4) mit  $R^6, R^7 =$   
15 Wasserstoff,  $R^5 =$  Alkylrest des Cocosfettalkohols,  $p = 0$ , und  $q = 5$ , 7,7 Teile Oleylamin einer Zusammensetzung von 1 %  $C_{12}$ , 3 %  $C_{14}$ , 18 %  $C_{16}$ , 76 %  $C_{18}$ , 1 %  $C_{20}$ , und einer Iodzahl von 75 bis 85, sowie 0,13 Teile Phenol unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Diese Mischung wurde auf 100°C Innentemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur 64,8 Teile eines  
20 feingepulverten Polyepoxids der idealisierten Struktur in Formel (2) mit  $R^1 =$  2-Methyl,  $R^2, R^3, R^4 =$  Wasserstoff,  $n = 5$ , Epoxyequivalentgewicht 225 [g/eq], innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Die Mischung wurde auf eine Innentemperatur von 120°C erwärmt, bei dieser Temperatur 4 Stunden gehalten, danach auf 150°C erwärmt und die Reaktionsmischung weitere 2 Stunden bei  
25 dieser Temperatur gerührt. Das erhaltene Additionsprodukt war leicht gelblich gefärbt aber klar, es hatte eine Viskosität von  $\eta = 5328$  mPas.  
224,8 Teile des Additionsprodukts wurden in ein Druckgefäß überführt und unter Rühren mit 1,5 Teile Kaliumhydroxid-Lösung (40 gew.-%ig) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 150°C erwärmt und mit leichtem Vakuum das  
30 Wasser der Kaliumlauge innerhalb von ca. 30 Minuten abdestilliert. Dann wurde unter Rühren und Zuführung von 295,0 Teile Ethylenoxid bei 150 bis 160°C unter Aufrechterhaltung eines Druckes von etwa 4 bis 5,5 bar innerhalb von 40 Minuten oxethyliert. Nachdem das gesamte Ethylenoxid aufgedrückt war, wurde noch

30 Minuten bei 120°C Innentemperatur nachgerührt. Das erhaltene Oxethylat lag bei Raumtemperatur als leicht gelbliche, trübe zähflüssige Masse mit einer Viskosität von  $\eta = 53960$  mPas vor.

#### 5 Herstellungsbeispiel 3

- In einem Rührgefäß wurden 210,5 Teile eines Amins der Formel (4) mit  $R^6, R^7 =$  Wasserstoff,  $R^5 =$  Alkylrest des Cocosfettalkohols,  $p = 0$ , und  $q = 5$ , 14,7 Teile Ditalgfettamin einer Zusammensetzung von 3 %  $C_{14}$ , 29 %  $C_{16}$ , 63 %  $C_{18}$ ,  $\leq 3$  %  $C_{20}$ , und einer Iodzahl von 45 bis 55, sowie 0,13 Teile Phenol unter
- 10 Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Diese Mischung wurde auf 100°C Innentemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur 66,2 Teile eines feingepulverten Polyepoxids der idealisierten Struktur in Formel (2) mit  $R^1 =$  2-Methyl,  $R^2, R^3, R^4 =$  Wasserstoff,  $n = 5$ , Epoxyäquivalentgewicht 225 [g/eq], innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Die Mischung wurde innerhalb von
- 15 45 Minuten auf eine Innentemperatur von 150°C erwärmt und die Reaktionsmischung 7 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das erhaltene Additionsprodukt war leicht gelblich gefärbt aber klar, es hatte eine Viskosität von  $\eta = 2800$  mPas.
- 20 248,7 Teile des Additionsprodukts wurden in ein Druckgefäß überführt und unter Rühren mit 1,5 Teile Kaliumhydroxid-Lösung (40 gew.-%ig) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 150°C erwärmt und mit leichtem Vakuum das Wasser der Kaliumlauge innerhalb von ca. 30 Minuten abdestilliert. Dann wurde unter Rühren und Zuführung von 315,0 Teile Ethylenoxid bei 150 bis 160°C unter Aufrechterhaltung eines Druckes von etwa 4 bis 5,5 bar innerhalb von 40 Minuten
- 25 oxethyliert. Nachdem das gesamte Ethylenoxid aufgedrückt war, wurde noch 30 Minuten bei 120°C Innentemperatur nachgerührt. Das erhaltene Oxethylat lag bei Raumtemperatur als leicht gelbliche, trübe zähflüssige Masse mit einer Viskosität von  $\eta = 32170$  mPas vor.

## Herstellungsbeispiel 4

In einem Rührgefäß wurden 160,1 Teile eines Amins der Formel (4) mit  $R^6, R^7 =$  Wasserstoff,  $R^5 =$  Alkylrest des Cocosfettalkohols,  $p = 0$ , und  $q = 5$ , 43,2 Teile Ditalgfettamin mit einer Zusammensetzung von 3 %  $C_{14}$ , 29 %  $C_{16}$ , 63 %  $C_{18}$ ,  
5  $\leq 3$  %  $C_{20}$ , und einer Iodzahl von 45 bis 55, sowie 0,3 Teile Phenol unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Diese Mischung wurde auf 100°C Innentemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur 64,8 Teile eines feingepulverten Polyepoxids der idealisierten Struktur in Formel (2) mit  $R^1 =$  2-Methyl,  $R^2, R^3, R^4 =$  Wasserstoff,  $n = 5$ , Epoxyequivalentgewicht 225 [g/eq],  
10 innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Die Mischung wurde innerhalb von 45 Minuten auf eine Innentemperatur von 150°C erwärmt und die Reaktionsmischung 7 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das erhaltene Additionsprodukt war leicht gelblich gefärbt aber klar, es hatte eine Viskosität von  $\eta = 3742$  mPas.  
15 209,9 Teile des Additionsprodukts wurden in ein Druckgefäß überführt und unter Rühren mit 1,0 Teile Kaliumhydroxid-Lösung (40 gew.-%ig) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 150°C erwärmt und mit leichtem Vakuum das Wasser der Kaliumlauge innerhalb von ca. 30 Minuten abdestilliert. Dann wurde  
20 unter Rühren und Zuführung von 285,0 Teile Ethylenoxid bei 150 bis 160°C unter Aufrechterhaltung eines Druckes von etwa 4 bis 5,5 bar innerhalb von 40 Minuten oxethyliert. Nachdem das gesamte Ethylenoxid aufgedrückt war, wurde noch 30 Minuten bei 120°C Innentemperatur nachgerührt. Das erhaltene Oxethylat lag bei Raumtemperatur als leicht gelbliche, trübe zähflüssige Masse mit einer Viskosität von  $\eta = 46610$  mPas vor.

25

## Herstellungsbeispiel 5

In einem Rührgefäß wurden 288,0 Teile Ditalgfettamin einer Zusammensetzung von 3 %  $C_{14}$ , 29 %  $C_{16}$ , 63 %  $C_{18}$ ,  $\leq 3$  %  $C_{20}$ , Iodzahl 45 bis 55, sowie 0,26 Teile Phenol unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Diese Mischung wurde auf 100°C  
30 Innentemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur 129,6 Teile eines feingepulverten Polyepoxids der idealisierten Struktur in Formel (2) mit  $R^1 =$

2-Methyl,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  = Wasserstoff,  $n = 5$ , Epoxyäquivalentgewicht 225 [g/eq], innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Diese Mischung wurde innerhalb von 45 Minuten auf eine Innentemperatur von 150°C erwärmt und die Mischung 7 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das erhaltene Additionsprodukt war eine leicht bräunlich-gelb gefärbte, klare zähflüssige Masse.

388,9 Teile des Additionsprodukts wurden in ein Druckgefäß überführt und unter Rühren mit 3,0 Teile Kaliumhydroxid-Lösung (40 gew.-%ig) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 150°C erwärmt und mit leichtem Vakuum das Wasser der Kaliumlauge innerhalb von ca. 30 Minuten abdestilliert. Dann wurde unter Rühren und Zuführung von 937,0 Teile Ethylenoxid bei 150 bis 160°C unter Aufrechterhaltung eines Druckes von etwa 4 bis 5,5 bar innerhalb von 95 Minuten oxethyliert. Nachdem das gesamte Ethylenoxid aufgedrückt war, wurde noch 30 Minuten bei 120°C Innentemperatur nachgerührt. Das erhaltene Oxethylat lag bei Raumtemperatur als leicht gelblich-hellbraune, trübe wachsartige Masse vor.

15

#### Herstellungsbeispiel 6

In einem Rührgefäß wurden 290,9 Teile Distearylamin einer Zusammensetzung von 3 %  $C_{14}$ , 29 %  $C_{16}$ , 63 %  $C_{18}$ ,  $\leq 3$  %  $C_{20}$ , Iodzahl  $\leq 5$ , sowie 0,26 Teile Phenol unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Diese Mischung wurde auf 100°C Innentemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur 129,6 Teile eines feingepulverten Polyepoxids der idealisierten Struktur in Formel (2) mit  $R^1 = 2$ -Methyl,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  = Wasserstoff,  $n = 5$ , Epoxyäquivalentgewicht 225 [g/eq], innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Diese Mischung wurde innerhalb von 45 Minuten auf eine Innentemperatur von 150°C erwärmt und die Mischung 7 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das erhaltene Additionsprodukt war eine leicht gelblich gefärbte, klare zähflüssige Masse.

25

396,8 Teile des Additionsprodukts wurden in ein Druckgefäß überführt und unter Rühren mit 3,0 Teile Kaliumhydroxid-Lösung (40 gew.-%ig) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 150°C erwärmt und mit leichtem Vakuum das Wasser der Kaliumlauge innerhalb von ca. 30 Minuten abdestilliert. Dann wurde unter Rühren und Zuführung von 950,0 Teile Ethylenoxid bei 150 bis 160°C unter

30

Aufrechterhaltung eines Druckes von etwa 4 bis 5.5 bar innerhalb von 120 Minuten oxethyliert. Nachdem das gesamte Ethylenoxid aufgedrückt war, wurde noch 40 Minuten bei 120°C Innentemperatur nachgerührt. Das erhaltene Oxethylat lag bei Raumtemperatur als leicht gelblich-hellbraune, trübe wachsartige Masse vor.

5

#### Herstellungsbeispiel 7

In einem Rührgefäß wurden 205,9 Teile eines Amins der Formel (4) mit  $R^6, R^7 =$  Wasserstoff,  $R^5 =$  Alkylrest des Cocosfettalkohols,  $p = 0$ , und  $q = 5$ , 1,9 Teile Pyrrol sowie 0,13 Teile Phenol unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Diese Mischung wurde auf 100°C Innentemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur 64,8 Teile eines feingepulverten Polyepoxids der idealisierten Struktur in Formel (2) mit  $R^1 = 2\text{-Methyl}$ ,  $R^2, R^3, R^4 =$  Wasserstoff,  $n = 5$ , Epoxyäquivalentgewicht 225 [g/eq], innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Die Mischung wurde innerhalb von 45 Minuten auf eine Innentemperatur von 150°C erwärmt und die Reaktionsmischung 7 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. 216,5 Teile des Additionsprodukts wurde in ein Druckgefäß überführt und unter Rühren mit 1.0 Teile Kaliumhydroxid-Lösung (40 gew.-%ig) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 150°C erwärmt und mit leichtem Vakuum das Wasser der Kaliumlauge innerhalb von ca. 30 Minuten abdestilliert. Dann wurde unter Rühren und Zuführung von 285,0 Teile Ethylenoxid bei 150 bis 160°C unter Aufrechterhaltung eines Druckes von etwa 4 bis 5,5 bar innerhalb von 95 Minuten oxethyliert. Nachdem das gesamte Ethylenoxid aufgedrückt war, wurde noch 30 Minuten bei 120°C Innentemperatur nachgerührt. Das erhaltene Oxethylat lag bei Raumtemperatur als leicht gelblich-braune, trübe und wachsartige Masse vor.

25

#### Herstellungsbeispiel 8

In einem Rührgefäß wurden 205,9 Teile eines Amins der Formel (4) mit  $R^6, R^7 =$  Wasserstoff,  $R^5 =$  Alkylrest des Cocosfettalkohols,  $p = 0$ , und  $q = 5$ , sowie 0,13 Teile Phenol unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Diese Mischung wurde auf 100°C Innentemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur 64,8 Teile eines feingepulverten Polyepoxids der idealisierten Struktur in Formel (2) mit  $R^1 =$

30

- 2-Methyl,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  = Wasserstoff,  $n = 5$ , Epoxyequivalentgewicht 225 [g/eq], innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Die Mischung wurde innerhalb von 45 Minuten auf eine Innentemperatur von 150°C erwärmt und die Reaktionsmischung 5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Danach werden bei
- 5 dieser Temperatur 3,6 Teile 1,3-Aminopropylimidazol in einer Portion zugegeben und die Reaktionsmischung weitere 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das erhaltene Additionsprodukt war rot-bräunlich gefärbt aber klar, es hatte eine Viskosität von  $\eta = 11230$  mPas.
- 218,8 Teile des Additionsprodukts wurden in ein Druckgefäß überführt und unter
- 10 Rühren mit 1,0 Teile Kaliumhydroxid-Lösung (40 gew.-%ig) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 150°C erwärmt und mit leichtem Vakuum das Wasser der Kaliumlauge innerhalb von ca. 30 Minuten abdestilliert. Dann wurde unter Rühren und Zuführung von 285,0 Teile Ethylenoxid bei 150 bis 160°C unter Aufrechterhaltung eines Druckes von etwa 4 bis 5,5 bar innerhalb von 40 Minuten
- 15 oxethyliert. Nachdem das gesamte Ethylenoxid aufgedrückt war, wurde noch 30 Minuten bei 120°C Innentemperatur nachgerührt. Das erhaltene Oxethylat lag bei Raumtemperatur als tiefbraune, trübe zähflüssige Masse mit eine Viskosität von Viskosität von  $\eta = 35930$  mPas vor.
- 20 **Herstellungsbeispiel 9**
- In einem Rührgefäß wurden 116,0 Teile eines Polyepoxids der idealisierten Struktur in Formel (2) mit  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  = Wasserstoff,  $n = 1,2$ , Epoxyequivalentgewicht 175 [g/eq] (<sup>®</sup>Araldit EPN 1179) sowie 0.26 Teile Phenol unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Diese Mischung wurde auf 100°C
- 25 Innentemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur 524.2 Teile eines Amins der Formel (4) mit  $R^6$ ,  $R^7$  = Wasserstoff,  $R^5$  = Alkylrest des Cocosfettalkohols,  $p = 0$ , und  $q = 5$  innerhalb von 15 Minuten zugegeben. Die Mischung wurde innerhalb von 45 Minuten auf eine Innentemperatur von 160°C erwärmt und die Reaktionsmischung 8 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das erhaltene
- 30 Additionsprodukt war leicht gelblich gefärbt aber klar, es hatte eine Viskosität von  $\eta = 456$  mPas.
- 493,5 Teile des Additionsprodukts wurden in ein Druckgefäß überführt und unter Rühren mit 3,0 Teile Kaliumhydroxid-Lösung (40 gew.-%ig) versetzt. Die

Reaktionsmischung wurde auf 150°C erwärmt und mit leichtem Vakuum das Wasser der Kaliumlauge innerhalb von ca. 30 Minuten abdestilliert. Dann wurde unter Rühren und Zuführung von 560,3 Teile Ethylenoxid bei 150 bis 160°C unter Aufrechterhaltung eines Druckes von etwa 4 bis 6 bar innerhalb von 60 Minuten oxethyliert. Nachdem das gesamte Ethylenoxid aufgedrückt war, wurde noch 30 Minuten bei 120°C Innentemperatur nachgerührt. Das erhaltene Oxethylat lag bei Raumtemperatur als leicht gelbliche, trübe zähflüssige Masse vor.

#### Herstellungsbeispiel 10

10 In einem Rührgefäß wurden 491,6 Teile Talgfettamin einer Zusammensetzung von 3 % C<sub>14</sub>, 29 % C<sub>16</sub>, 63 % C<sub>18</sub>, < 3 % C<sub>20</sub>, Iodzahl 40 bis 50, Aminzahl 208 bis 220 unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt und auf 140°C Innentemperatur erwärmt. Bei dieser Temperatur werden 328.5 Teile eines Polyepoxids der idealisierten Struktur in Formel (2) mit R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = Wasserstoff, n = 1.5, 15 Epoxyequivalentgewicht 175 [g/eq] (<sup>®</sup>Araldit PY 307-1) innerhalb von 6 Stunden kontinuierlich zugegeben. Danach wurde der Ansatz für weitere 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das erhaltene Additionsprodukt war bei Raumtemperatur eine helle wachsartige Masse. 224.8 Teile des Additionsprodukts wurden in ein Druckgefäß überführt und unter 20 Rühren mit 3,0 Teile Kaliumhydroxid-Lösung (40 gew.-%ig) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 150°C erwärmt und mit leichtem Vakuum das Wasser der Kaliumlauge innerhalb von ca. 30 Minuten abdestilliert. Dann wurde unter Rühren und Zuführung von 905.0 Teile Ethylenoxid bei 150 bis 160°C unter Aufrechterhaltung eines Druckes von etwa 4 bis 5,5 bar innerhalb von 95 Minuten 25 oxethyliert. Nachdem das gesamte Ethylenoxid aufgedrückt war, wurde noch 30 Minuten bei 120°C Innentemperatur nachgerührt. Das erhaltene Oxethylat lag bei Raumtemperatur als leicht gelblich-hellbraune, feste wachsartige Masse vor.

#### Herstellung von Additionsprodukt-oxalkylat-sulfosuccinaten

30

#### Herstellungsbeispiel 11

In einem Rührgefäß wurden 375,0 Teile Oxethylat aus Herstellungsbeispiel 1 mit 17,35 Teile Maleinsäureanhydrid bei Raumtemperatur unter Schutzgasatmosphäre

- und leichtem Überdruck, um Sublimation des Maleinsäureanhydrids zu vermeiden, gemischt. Die Reaktionsmischung wurde dann zunächst für 1 Stunde auf 70°C Innentemperatur erwärmt, dann weitere 2 Stunden bei 85 bis 90°C Innentemperatur gerührt. Dabei stieg die Viskosität der Reaktionsmischung
- 5 merklich an und nahm eine gelartige Konsistenz an. Anschließend ließ man eine Lösung von 22,30 Teile Natriumsulfit in 1658,0 Teile entsalztem Wasser bei 70°C Innentemperatur innerhalb von 1 Stunde zulaufen und rührte anschließend noch 3 Stunden bei dieser Temperatur, bis der Ansatz klar wasserlöslich geworden ist. Der pH-Wert der Lösung wurde dann mit NaOH-Lösung (50 %ig) auf pH 7,0
- 10 gestellt. Bei Raumtemperatur liegt das Produkt als klare, leicht gelblich gefärbte Lösung mit einer Viskosität von  $\eta = 175$  mPas vor und hat eine Feststoffkonzentration von 20 Gew.-%.

#### Herstellungsbeispiel 12

- 15 In einem Rührgefäß wurden 100,0 Teile Oxethylat aus Herstellungsbeispiel 5 mit 4,7 Teile Maleinsäureanhydrid bei Raumtemperatur unter Schutzgasatmosphäre und leichtem Überdruck, um Sublimation des Maleinsäureanhydrids zu vermeiden, gemischt. Die Reaktionsmischung wurde dann für 4 Stunden auf 75°C Innentemperatur erwärmt. Dabei stieg die Viskosität der Reaktionsmischung
- 20 merklich an. Anschließend ließ man eine Lösung von 6,05 Teile Natriumsulfit und 443,0 Teile entsalztem Wasser bei 70°C Innentemperatur innerhalb von 5 Minuten zulaufen und rührte anschließend noch 2 Stunden bei dieser Temperatur, bis der Ansatz klar wasserlöslich wurde. Der pH-Wert der Lösung wurde dann mit NaOH-Lösung (50 %ig) auf pH 7.0 gestellt. Bei Raumtemperatur liegt das Produkt als
- 25 klare, leicht gelblich gefärbte Lösung mit einer Viskosität von  $\eta = 53$  mPas vor und hat eine Feststoffkonzentration von 20 Gew.-%.

#### Anwendungsbeispiele

#### 30 Allgemeines

Zur Herstellung der Pigmentpräparationen wurden zunächst im leeren Mahltopf einer Laborperlmühle gemäß den in den nachstehenden Beispielen aufgeführten



Rezepturen die Bestandteile ohne das jeweilige Pigment homogenisiert. Mit einer Sägezahnscheibe wurde dann das pulverförmige Pigment eingearbeitet und dabei die Menge Wasser so gewählt, dass ein homogener, gut rührbarer Teig entstand. Anschließend wurden Mahlkörper zugegeben und die Mahlung gestartet. Nach dem ersten Durchmischen des Mahlmediums zu Beginn der Mahlung wurde die optimale Mahlviskosität durch Zugabe von Wasser entsprechend eingestellt. Nach der Mahlung wurde der Mahlkörper z.B. durch Filtration und/oder Zentrifugation abgetrennt.

Zur Eignungsprüfung wurden die Pigmentpräparationen 1 bis 5 %ig in unterschiedliche, kommerziell erhältliche Standardweißdispersionsfarben eingerührt, in dünnem Film appliziert und danach coloristisch ausgewertet (Weißaufhellung).

Ebenso kann eine Einarbeitung in einen Prüflack zur Beurteilung der Lackverträglichkeit der Pigmentpräparation durchgeführt werden.

Neben der Einarbeitung der Pigmentpräparation in die Weißdispersionsfarbe oder den Prüflack durch Einrühren mit einem Spatel wurde eine analoge Probe durch Einrühren mit einer Dissolverscheibe hergestellt. Beide Proben wurden bezüglich der Farbstärke miteinander verglichen. Dabei deuten Werte nahe bei 100% auf ausgezeichnete Dispergierung und hohe Dispersionsfarben- und Lackverträglichkeit der Pigmentpräparation hin.

Zur Prüfung der Verteilbarkeit und der Flockungsbeständigkeit im Anwendungsmedium wurde ein Teil des Films nach kurzem Antrocknen mit einem Pinsel oder mit einem Finger unter mäßigem Druck wiederholt nachgerieben. Lässt sich die Pigmentpräparation nur unbefriedigend im Prüfmedium verteilen oder findet beim Einbringen der Präparation in das Prüfmedium ein Flockulationsprozess statt, so werden flockulierte und agglomerierte Pigmentpartikel durch die durch Reibung auf den Film ausgeübte Scherkraft zumindest teilweise entflockuliert und entagglomeriert. Die so behandelte Fläche weist dann entweder eine höhere Farbstärke und/oder einen unregelmäßigeren oder ungleichen Farbton im Vergleich zur ungeriebenen Fläche auf. Dieses als „Rub-out Test“ bezeichnete Prüfverfahren eignet sich als einfaches, aber meist sehr sensitives Verfahren, um die Qualität bezüglich der Verteilbarkeit und der Flockungsbeständigkeit einer Pigmentpräparation zu beurteilen. Ein derartiger Test

ist in der Literatur vielfach beschrieben, z.B. in FARBE & LACKE 100, Jahrgang 6/2000, 51-61.

5 Zur Prüfung der Lagerstabilität wird eine Probe der Pigmentpräparation bei 50-60°C in einem verschlossenem Gefäß für 4 bis 5 Wochen warmgelagert. Die Viskosität sowie die coloristischen Daten der Proben werden sowohl vor als auch nach dieser Lagerung gemessen. Bleibt die Präparation fließfähig oder ändert sich die Rheologie und die Coloristik nur wenig, ist dies ebenfalls ein Indiz für die hohe Dispergiertüte, die mit den erfindungsgemäßen Dispergierhilfsmitteln erreicht  
10 werden kann.

#### Anwendungsbeispiel 1

29 Teile C.I. Pigment Violett 23, 12 Teile Dispergierhilfsmittel aus Herstellungsbeispiel 1, 20 Teile Glykol, 0.2 Teile Konservierungsmittel sowie  
15 38,8 Teile entsalztes Wasser werden bei 35 bis 38°C mittels einer DCP Super Flow Perlmühle (Fa. Drais) mit 110 Teile Zirkonoxid Perlen ( $d = 0.6$  bis  $0.9$  mm), 2 Passagen (jeweils 9 Minuten Verweildauer in der Mahlzone) gemahlen. Die Pigmentpräparation hat eine hohe Farbstärke mit sehr reinem Farbton, erweist sich als gut fließfähig ( $\eta = 499$  mPas) sowie als lagerstabil, d.h. die Probe bleibt  
20 trotz der Warmlagerung für 5 Wochen bei 50°C gut fließfähig ( $\eta = 1159$  mPas). Die Hand-Rührer Verteilung von 100 % in der Weißaufhellung (1%ig) ist ein Beweis für die ausgezeichnete Dispergierung und die hohe Dispersionsfarbenverträglichkeit der Pigmentpräparation. Die Pigmentpräparation ist ausgezeichnet eintrocknungsbeständig. Bei den Weißaufhellungen (1 %ig) zeigen sich außerdem  
25 keinerlei Rub-out Effekte, d.h. die geriebene Fläche der Ausfärbungen weisen eine identische Farbstärke sowie keine Unregelmäßigkeiten im Farbton auf.

#### Anwendungsbeispiel 2

Verwendet man in Anwendungsbeispiel 1 das Dispergierhilfsmittel aus  
30 Herstellungsbeispiel 2, so erhält man eine Pigmentpräparation mit ebenso guten rheologischen Eigenschaften (Viskosität vor der Warmlagerung  $\eta = 507$  mPas, gute Fließfähigkeit nach der Warmlagerung für 5 Wochen) sowie mit vergleichbaren coloristischen Eigenschaften in den Weißaufhellungen (1 %ig).

**Anwendungsbeispiel 3**

- Verwendet man in Anwendungsbeispiel 1 das Dispergierhilfsmittel aus Herstellungsbeispiel 3, so erhält man eine Pigmentpräparation mit ebenso guten rheologischen Eigenschaften (Viskosität vor der Warmlagerung  $\eta = 441$  mPas, gute Fließfähigkeit nach der Warmlagerung für 5 Wochen bei 50°C) sowie vergleichbaren coloristischen Eigenschaften in den Weißaufhellungen (1 %ig).

**Anwendungsbeispiel 4**

- Verwendet man in Anwendungsbeispiel 1 das Dispergierhilfsmittel aus Herstellungsbeispiel 4, so erhält man eine Pigmentpräparation mit ebenso guten rheologischen Eigenschaften (Viskosität vor der Warmlagerung  $\eta = 384$  mPas, gute Fließfähigkeit nach der Warmlagerung für 5 Wochen bei 50°C) sowie vergleichbaren coloristischen Eigenschaften in den Weißaufhellungen (1 %ig).

**Anwendungsbeispiel 5**

- Verwendet man in Anwendungsbeispiel 1 das Dispergierhilfsmittel aus Herstellungsbeispiel 5, so erhält man eine Pigmentpräparation mit etwas höherer Viskosität (Viskosität vor der Warmlagerung  $\eta = 2448$  mPas), aber sehr guten coloristischen Eigenschaften in den Weißaufhellungen (1 %ig).

20

**Anwendungsbeispiel 6**

- Verwendet man in Anwendungsbeispiel 1 das Dispergierhilfsmittel aus Herstellungsbeispiel 6, so erhält man eine Pigmentpräparation mit guten rheologischen Eigenschaften (Viskosität vor der Warmlagerung  $\eta = 1448$  mPas, ausreichende Fließfähigkeit nach der Warmlagerung für 5 Wochen bei 50°C) sowie vergleichbaren coloristischen Eigenschaften in den Weißaufhellungen (1 %ig).

25

**Anwendungsbeispiel 7**

- Verwendet man in Anwendungsbeispiel 1 das Dispergierhilfsmittel aus Herstellungsbeispiel 7, so erhält man eine Pigmentpräparation mit ähnlich guten rheologischen Eigenschaften (Viskosität vor der Warmlagerung  $\eta = 1057$  mPas,

30

ausreichende Fließfähigkeit nach der Warmlagerung für 5 Wochen bei 50°C) sowie vergleichbaren coloristischen Eigenschaften in den Weißaufhellungen (1 %ig).

#### 5 Anwendungsbeispiel 8

Verwendet man in Anwendungsbeispiel 1 das Dispergierhilfsmittel aus Herstellungsbeispiel 8, so erhält man eine Pigmentpräparation mit ebenso guten rheologischen Eigenschaften (Viskosität vor der Warmlagerung  $\eta = 809$  mPas, gute Fließfähigkeit nach der Warmlagerung für 5 Wochen bei 50°C) sowie  
10 vergleichbaren coloristischen Eigenschaften in den Weißaufhellungen (1 %ig).

#### Anwendungsbeispiel 9

40 Teile C.I. Pigment Rot 146, 14 Teile Dispergierhilfsmittel aus Herstellungsbeispiel 1, 5 Teile Harnstoff, 13 Teile Glykol, 0,2 Teile  
15 Konservierungsmittel sowie 27,8 Teile entsalztes Wasser wurden bei 35 bis 40°C mittels einer Laborperlmühle (Fa. Drais) mit 275 Teile Glasperlen ( $d = 1$  mm) 60 Minuten gemahlen. Die Pigmentpräparation hatte eine hohe Farbstärke mit sehr reinem Farbton, erweist sich als gut fließfähig ( $\eta = 268$  mPas) sowie als  
20 lagerstabil, d.h. die Probe blieb trotz Warmlagerung für 5 Wochen bei 50°C relativ gut fließfähig ( $\eta = 1964$  mPas). Die Hand-Rührer Verteilung von 101 % in der Weißaufhellung (1%ig) ist ein Beweis für die ausgezeichnete Dispergierung und die hohe Dispersionsfarbenverträglichkeit der Pigmentpräparation. Die  
Pigmentpräparation war ausgezeichnet eintrocknungsbeständig. Bei den  
Weißaufhellungen (1 %ig) zeigten sich außerdem keinerlei Rub-out Effekte, d.h.  
25 die geriebene Fläche der Ausfärbungen wiesen eine identische Farbstärke sowie keine Unregelmäßigkeiten im Farbton auf.

#### Anwendungsbeispiel 10

70 Teile C.I. Pigment Grün 50, 13 Teile Dispergierhilfsmittel aus  
30 Herstellungsbeispiel 1, 0,4 Teile Oleylamin, 14 Teile Glykol, 0,2 Teile Konservierungsmittel sowie 2,4 Teile entsalztes Wasser wurden bei 35 bis 40°C mittels einer Laborperlmühle (Fa. Drais) mit 275 Teile Glasperlen ( $d = 1$  mm)

60 Minuten gemahlen. Die Pigmentpräparation hatte eine hohe Farbstärke mit sehr reinem Farbton, erweist sich für eine Präparation eines anorganischen Pigments als gut fließfähig ( $\eta = 2643$  mPas) sowie als lagerstabil, d.h. die Probe blieb trotz der Warmlagerung für 5 Wochen bei 50°C relativ gut fließfähig ( $\eta = 3412$  mPas). Die Hand-Rührer Verteilung von 100 % in der Weißaufhellung (5 %ig) ist ein Beweis für die ausgezeichnete Dispergierung und die hohe Dispersionsfarbenverträglichkeit der Pigmentpräparation. Die Pigmentpräparation war ausgezeichnet eintrocknungsbeständig. Bei den Weißaufhellungen (5 %ig) zeigten sich außerdem keinerlei Rub-out Effekte, d.h. die geriebene Fläche der Ausfärbungen wiesen eine identische Farbstärke sowie keine Unregelmäßigkeiten im Farbton auf.

#### Anwendungsbeispiel 11

42 Teile C.I. Pigment Schwarz 7, 6.0 Teile Dispergierhilfsmittel aus Herstellungsbeispiel 1, 20 Teile Glykol, 0.2 Teile Konservierungsmittel sowie 31,8 Teile entsalztes Wasser wurden bei 35 bis 40°C mittels einer Laborperlmühle (Fa. Drais) mit 275 Teile Glasperlen ( $d = 1$  mm) 40 Minuten gemahlen. Die Pigmentpräparation hatte eine hohe Farbstärke mit sehr reinem Farbton, erweist sich für eine Ruß-Präparation als hervorragend fließfähig ( $\eta = 582$  mPas) sowie als lagerstabil, d.h. die Probe blieb trotz Warmlagerung für 5 Wochen bei 50°C relativ gut fließfähig ( $\eta = 1063$  mPas). Die Hand-Rührer Verteilung von 100 % in der Weißaufhellung (1 %ig) ist ein Beweis für die ausgezeichnete Dispergierung und die hohe Dispersionsfarbenverträglichkeit der Pigmentpräparation. Die Pigmentpräparation war ausgezeichnet eintrocknungsbeständig. Bei den Weißaufhellungen (1 %ig) zeigten sich außerdem keinerlei Rub-out Effekte, d.h. die geriebene Fläche der Ausfärbungen wiesen eine identische Farbstärke sowie keine Unregelmäßigkeiten im Farbton auf.

#### Anwendungsbeispiel 12

42 Teile C.I. Pigment Schwarz 7, 6.5 Teile Dispergierhilfsmittel aus Herstellungsbeispiel 9, 20 Teile Glykol, 0.2 Teile Konservierungsmittel sowie 31,3 Teile entsalztes Wasser wurden bei 35 bis 40°C mittels einer Laborperlmühle (Fa. Drais) mit 275 Teile Glasperlen ( $d = 1$  mm) 20 Minuten gemahlen.

Die Pigmentpräparation hatte eine hohe Farbstärke mit sehr reinem Farbton, erweist sich für eine Ruß-Präparation als hervorragend fließfähig ( $\eta = 350$  mPas) sowie als lagerstabil, d.h. die Probe blieb trotz Warmlagerung für 5 Wochen bei 50°C relativ gut fließfähig ( $\eta = 440$  mPas). Die Hand-Rührer Verteilung von 100 % in der Weißaufhellung (1 %ig) ist ein Beweis für die ausgezeichnete Dispergierung und die hohe Dispersionsfarbenverträglichkeit der Pigmentpräparation. Die Pigmentpräparation war ausgezeichnet eintrocknungsbeständig. Bei den Weißaufhellungen (1 %ig) zeigten sich außerdem keinerlei Rub-out Effekte, d.h. die geriebene Fläche der Ausfärbungen wiesen eine identische Farbstärke sowie keine Unregelmäßigkeiten im Farbton auf.

#### Anwendungsbeispiel 13

35 Teile C.I. Pigment Yellow 83, 8 Teile Dispergierhilfsmittel aus Herstellungsbeispiel 10, 15 Teile Glykol, 0,2 Teile Konservierungsmittel sowie 41,8 Teile entsalztes Wasser werden bei 35 bis 38°C mittels einer DCP Super Flow Perlmühle (Fa. Drais) mit 110 Teile Zirkonoxid Perlen ( $d = 0,6$  bis  $0,9$  mm), 2 Passagen (jeweils 9 Minuten Verweildauer in der Mahlzone) gemahlen. Die Pigmentpräparation hat eine hohe Farbstärke mit sehr reinem Farbton, erweist sich als gut fließfähig ( $\eta = 91$  mPas) sowie als lagerstabil, d.h. die Probe bleibt trotz der Warmlagerung für 5 Wochen bei 50°C gut fließfähig ( $\eta = 78$  mPas). Die Hand-Rührer Verteilung von 100 % in der Weißaufhellung (1 %ig) ist ein Beweis für die ausgezeichnete Dispergierung und die hohe Dispersionsfarbenverträglichkeit der Pigmentpräparation. Die Pigmentpräparation ist ausgezeichnet eintrocknungsbeständig. Bei den Weißaufhellungen (1 %ig) zeigen sich außerdem keinerlei Rub-out Effekte, d.h. die geriebene Fläche der Ausfärbungen weisen eine identische Farbstärke sowie keine Unregelmäßigkeiten im Farbton auf.

Die Pigmentpräparation eignete sich hervorragend zur Herstellung von Drucktinten für den Ink-Jet-Druck. Es konnten auf unterschiedlichen Papieren Drucke mit hervorragender Farbbrillanz erzeugt werden.

**Anwendungsbeispiel 14**

40 Teile C.I. Pigment Gelb 97, 14 Teile Dispergierhilfsmittel aus  
Herstellungsbeispiel 1, 15 Teile Glykol, 0.2 Teile Konservierungsmittel sowie  
30,8 Teile entsalztes Wasser wurden bei 35 bis 40°C mittels einer Laborperlmühle  
5 (Fa. Drais) mit 275 Teile Glasperlen ( $d = 1 \text{ mm}$ ) 60 Minuten gemahlen. Die  
Pigmentpräparation hatte eine hohe Farbstärke mit sehr reinem Farbton, erweist  
sich als ausgezeichnet fließfähig ( $\eta = 510 \text{ mPas}$ ) sowie als lagerstabil, d.h. die  
Probe blieb trotz Warmlagerung für 5 Wochen bei 50°C relativ gut fließfähig  
( $\eta = 549 \text{ mPas}$ ). Die Hand-Rührer Verteilung von 100% in der Weißaufhellung  
10 (1 %ig) ist ein Beweis für die ausgezeichnete Dispergierung und die hohe  
Dispersionsfarbenverträglichkeit der Pigmentpräparation. Die Pigmentpräparation  
war ausgezeichnet eintrocknungsbeständig. Bei den Weißaufhellungen (1 %ig)  
zeigten sich außerdem keinerlei Rub-out Effekte, d.h. die geriebene Fläche der  
Ausfärbungen wiesen eine identische Farbstärke sowie keine Unregelmäßigkeiten  
15 im Farbton auf.

**Anwendungsbeispiel 15**

33 Teile C.I. Pigment Gelb 154, 7,5 Teile Dispergierhilfsmittel aus  
Herstellungsbeispiel 1, 17 Teile Glykol, 0,2 Teile Konservierungsmittel sowie  
20 42,3 Teile entsalztes Wasser wurden bei 35 bis 40°C mittels einer Laborperlmühle  
(Fa. Drais) mit 275 Teile Glasperlen ( $d = 1 \text{ mm}$ ) 60 Minuten gemahlen. Die  
Pigmentpräparation hatte eine hohe Farbstärke mit sehr reinem Farbton, erweist  
sich als sehr gut fließfähig ( $\eta = 686 \text{ mPas}$ ) sowie als lagerstabil, d.h. die Probe  
blieb trotz Warmlagerung für 5 Wochen bei 50°C relativ gut fließfähig ( $\eta = 1257$   
25  $\text{mPas}$ ). Die Hand-Rührer Verteilung von 101 % in der Weißaufhellung (1 %ig) ist  
ein Beweis für die ausgezeichnete Dispergierung und die hohe  
Dispersionsfarbenverträglichkeit der Pigmentpräparation. Die Pigmentpräparation  
war ausgezeichnet eintrocknungsbeständig. Bei den Weißaufhellungen (1 %ig)  
zeigten sich außerdem keinerlei Rub-out Effekte, d.h. die geriebene Fläche der  
30 Ausfärbungen wiesen eine identische Farbstärke sowie keine Unregelmäßigkeiten  
im Farbton auf.

**Anwendungsbeispiel 16**

48 Teile C.I. Pigment Rot 112, 32,25 Teile Dispergierhilfsmittel aus  
Herstellungsbeispiel 11, 9,5 Teile Glykol, 0,2 Teile Konservierungsmittel sowie  
10,05 Teile entsalztes Wasser wurden bei 35°C mittels einer Laborperlmühle  
5 (Fa. Drais) mit 275 Teile Glasperlen ( $d = 1 \text{ mm}$ ) 80 Minuten gemahlen. Die  
Pigmentpräparation hatte eine hohe Farbstärke mit sehr reinem Farbton und  
erweist sich als gut lagerstabil, d.h. die Probe blieb trotz Warmlagerung für 4  
Wochen bei 50°C noch fließfähig. Die Pigmentpräparation zeichnete sich durch  
eine sehr niedrige Antrocknungs- und Austrocknungsneigung aus. Bei den  
10 Weißaufhellungen (1%ig) zeigten sich außerdem keinerlei Rub-Out Effekte, d.h.  
die geriebene Fläche der Ausfärbungen wiesen eine identische Farbstärke sowie  
keine Unregelmäßigkeiten im Farbton auf. Aufgrund des anionischen Charakters  
der Pigmentpräparation eignet sie sich hervorragend zur Papiermassefärbung  
unter Verwendung polykationischer Flockulationsreagentien, wobei hohe  
15 Farbstärke sowie brillante Färbungen erreicht werden können.

**Anwendungsbeispiel 17**

Verwendet man in Anwendungsbeispiel 16 das Dispergierhilfsmittel aus  
Herstellungsbeispiel 12, so erhält man eine Pigmentpräparation mit ähnlich guten  
20 Eigenschaften.

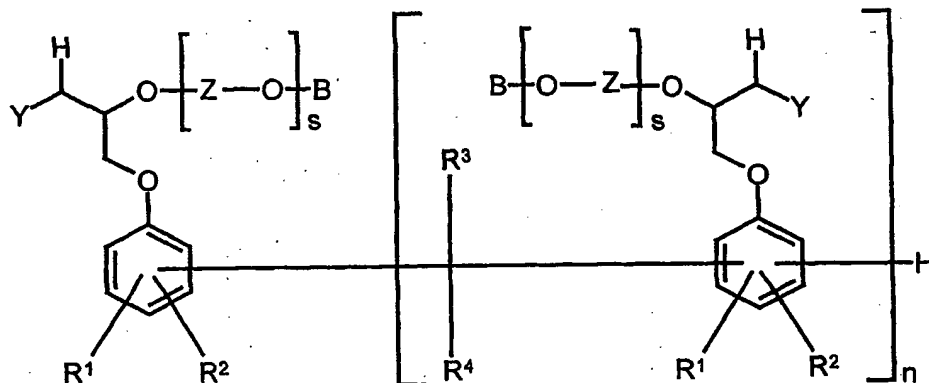
**Anwendungsbeispiel 18**

40 Teile C.I. Pigment Gelb 74, 7,0 Teile Dispergierhilfsmittel aus  
Herstellungsbeispiel 1, 0,6 Teile Konservierungsmittel sowie 52,4 Teile entsalztes  
25 Wasser wurden bei 35°C mittels einer Laborperlmühle (Fa. Drais) mit 275 Teile  
Glasperlen ( $d = 1 \text{ mm}$ ) 60 Minuten gemahlen. Die Pigmentpräparation hatte eine  
hohe Farbstärke mit sehr reinem Farbton, erweist sich als ausgezeichnet fließfähig  
( $\eta = 64 \text{ mPas}$ ) sowie als sehr gut lagerstabil, d.h. die Probe blieb trotz  
Warmlagerung für 5 Wochen bei 50°C fließfähig ( $\eta = 673 \text{ mPas}$ ). Die Hand-Rührer  
30 Verteilung von 100 % in der Weißaufhellung (1 %ig) ist ein Beweis für die  
ausgezeichnete Dispergierung und die hohe Dispersionsfarbenverträglichkeit der  
Pigmentpräparation.



## Patentansprüche

## 1) Additionsverbindung der Formel (1),



(1)

5

in der

n

 $R^1, R^2$ 

10

eine Zahl von 1 bis 10,

gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom oder ein gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Rest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind;

 $R^3, R^4$ 

gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom oder Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen sind, und das Brückenglied



15

jeweils in ortho- oder meta-Position zum phenolischen O-Atom steht; für eine Gruppe  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$  oder eine Kombination davon steht,

Z

s

für eine Zahl zwischen 1 und 200 steht,

20

B

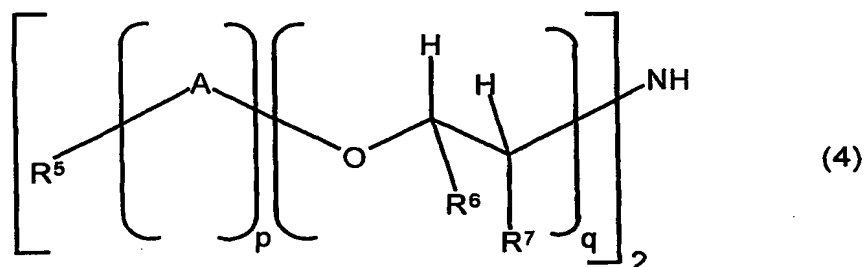
für Wasserstoff,  $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOM}$ ,  $\text{COCH}(\text{SO}_3\text{M})\text{CH}_2\text{COOM}$ ,  $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{SO}_3\text{M})-\text{COOM}$ ,  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{SO}_2\text{M}$  und/oder  $-\text{PO}_3\text{MM}$  steht, wobei M ein Kation ist; und

Y

ein Rest eines Amins der Formel (4) ist

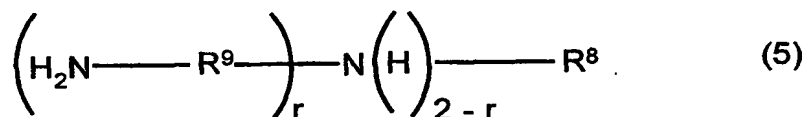
Die Pigmentpräparation zeichnete sich durch eine sehr niedrige Antrocknungs- und Austrocknungsneigung aus. Bei den Weißaufhellungen (1 %ig) zeigten sich außerdem keinerlei Rub-Out Effekte, d.h. die geriebene Fläche der Ausfärbungen wiesen eine identische Farbstärke sowie keine Unregelmäßigkeiten im Farbton auf.

- 5
- Anwendungsbeispiel 19
- 30 Teile C.I. Pigment Gelb 154, 9,0 Teile Dispergierhilfsmittel aus Herstellungsbeispiel 1, 7,5 Teile Polyethylenglykol (Molekulargewicht 500),
- 10 0,6 Teile Konservierungsmittel sowie 52,9 Teile entsalztes Wasser wurden bei 35 bis 40°C mittels einer Laborperlmühle (Fa. Drais) mit 275 Teile Glasperlen (d = 1 mm) 60 Minuten gemahlen. Die Pigmentpräparation hatte eine hohe Farbstärke mit sehr reinem Farbton, erweist sich als ausgezeichnet fließfähig ( $\eta = 246$  mPas) sowie als lagerstabil, d.h. die Probe blieb trotz der Warmlagerung
- 15 für 5 Wochen bei 50°C fließfähig ( $\eta = 855$  mPas). Die Hand-Rührer Verteilung von 100 % in der Weißaufhellung (1 %ig) ist ein Beweis für die ausgezeichnete Dispergierung und die hohe Dispersionsfarbenverträglichkeit der Pigmentpräparation. Die Pigmentpräparation zeichnete sich besonders durch eine sehr niedrige Antrocknungs- und Austrocknungsneigung aus. Bei den
- 20 Weißaufhellungen (1 %ig) zeigten sich außerdem keinerlei Rub-Out Effekte, d.h. die geriebene Fläche der Ausfärbungen wiesen eine identische Farbstärke sowie keine Unregelmäßigkeiten im Farbton auf.



in der

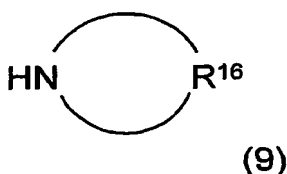
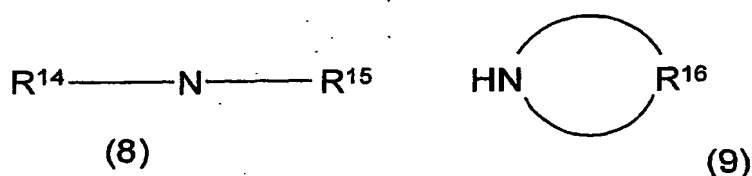
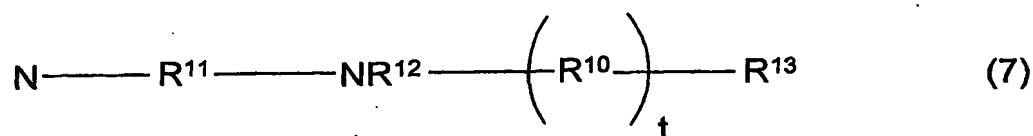
- 5  $\text{R}^5$  für einen gesättigten oder ein- oder mehrfach ungesättigten aliphatischen Rest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen steht,  
 $\text{A}$  für Phenylen oder Naphthylen steht,  
 $p$  Null oder 1 ist,  
 $\text{R}^6, \text{R}^7$  jeweils Wasserstoff oder ein Methylrest sind, jedoch nicht gleichzeitig ein  
 10 Methylrest, und  
 $q$  eine Zahl von 0 bis 40 ist;  
 und/oder  $\text{Y}$  ein Rest eines Amins der allgemeinen Formel (5) ist



15

in der

- $r$  für eine Zahl von 0 bis 2 steht,  
 $\text{R}^8$  für einen gesättigten oder ein- oder mehrfach ungesättigten aliphatischen Rest mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen steht und  
 20  $\text{R}^9$  für eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,  
 und/oder  $\text{Y}$  ein Rest der Amine der allgemeinen Formeln (6), (7), (8) und/oder (9) ist



worin

t für 0 oder 1 steht,

5  $\text{R}^{10}$  für eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,

$\text{R}^{11}$  für eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,

$\text{R}^{12}$  für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

10  $\text{R}^{13}$  für ein gesättigtes oder ein- oder mehrfach ungesättigtes, ein- oder mehrkerniges heterocyclisches oder carbocyclisches Ringsystem mit 3 bis 18 C-Atomen, das gegebenenfalls noch 1, 2 oder 3 weitere Heteroatome aus der Gruppe N, S und O im Ring enthält, wobei das Ringsystem durch einen oder mehrere der Reste  $\text{R}^{17}$ , Halogenatome,  $-\text{OR}^{17}$ ,  $-\text{NR}^{17}\text{R}^{18}$ ,  $-\text{COOR}^{17}$ ,  $-\text{CONR}^{17}\text{R}^{18}$ ,  $-\text{NR}^{17}-\text{COR}^{18}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$  oder  $\text{CF}_3$  substituiert sein kann, wobei  $\text{R}^{17}$  und  $\text{R}^{18}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder

15  $\text{R}^{14}$ ,  $\text{R}^{15}$  gleich oder verschieden sind und jeweils für einen gesättigten oder ein- oder mehrfach ungesättigten aliphatischen Rest mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen stehen; und

20  $\text{R}^{16}$  zusammen mit dem Stickstoffatom der Formel (9) ein 5- bis 7-gliedriges heterocyclisches Ringsystem bildet, das gegebenenfalls noch 1, 2 oder 3

weitere Heteroatome aus der Gruppe N, S und O im Ring enthält, wobei das Ringsystem durch einen oder mehrere der Reste  $R^{17}$ , Halogenatome,  $-OR^{17}$ ,  $-NR^{17}R^{18}$ ,  $-COOR^{17}$ ,  $-CONR^{17}R^{18}$ ,  $-NR^{17}-COR^{18}$ ,  $-NO_2$ ,  $-CN$  oder  $CF_3$  substituiert sein kann.

5

2) Additionsverbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass n eine Zahl von 1,2 bis 6 bedeutet.

10

3) Additionsverbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass s eine Zahl von 5 bis 100, insbesondere von 10 bis 40, bedeutet.

4) Additionsverbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^5$   $C_6-C_{18}$ -Alkyl oder  $C_6-C_{18}$ -Alkenyl ist.

15

5) Additionsverbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^9$  Propylen oder Butylen bedeutet.

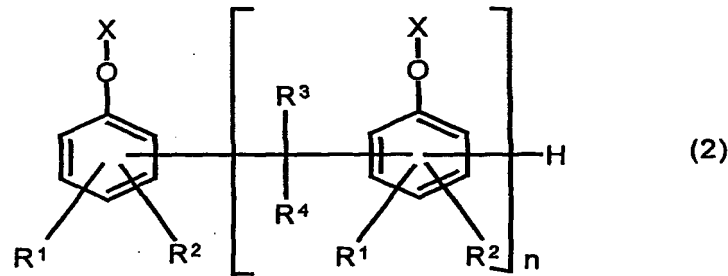
6) Additionsverbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^{11}$  Ethylen oder Propylen bedeutet.

20

7) Additionsverbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (9) Pyrazol, Triazol, Piperidin, Oxazolidin, Imidazol, Pyrrol, Pyrrolidin, Carbazol, Dihydropyrrol, Dihydropyrazol, Oxazolidon, Morphin, Dihydropyridin oder Azepin bedeutet.

25

8) Verfahren zur Herstellung einer Additionsverbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, indem man eine Epoxyverbindung der Formel (2)



5 worin X die Bedeutung 2,3-Epoxypropyl hat, mit einem oder mehreren Aminen der Formeln (4) bis (9) umsetzt, oxalkyliert und das entstandene Oxalkylat gegebenenfalls mit Maleinsäureanhydrid halbverestert und gegebenenfalls sulfiert.

- 9) Verwendung einer Additionsverbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 zum Dispergieren von Feststoffen, insbesondere Farbstoffen oder Pigmenten.
- 10) Verwendung nach Anspruch 9 zum Dispergieren in wässrigen Flüssigkeiten.
- 11) Pigmentpräparation, enthaltend
- a) 1 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Pigmente;
  - b) 1 bis 50 Gew.-% mindestens einer Additionsverbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8;
  - c) 0 bis 50 Gew.-% an üblichen Zusatzstoffen; und
  - d) 10 bis 80 Gew.-% Wasser,
- jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht (100 Gew.-%) der Pigmentpräparation.
- 12) Pigmentpräparation nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment aus der Klasse der Monoazopigmente, Disazopigmente, verlackten Azopigmente, Triphenylmethanpigmente, Thioindigopigmente, Thiazinindigopigmente, Perylenpigmente, Perinonpigmente, Anthanthronpigmente, Diketopyrrolopyrrolpigmente, Dioxazinpigmente, Chinacridonpigmente, Phthalocyaninpigmente, Isoindolinonpigmente, Isoindolinpigmente,

Benzimidazonpigmente, Naphtholpigmente, Chinophthalonpigmente oder Ruße ist.

- 13) Pigmentpräparation nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das  
5 Pigment aus der Klasse der Titandioxide, Zinksulfide, Eisenoxide, Chromoxide,  
Ultramarin, Nickel- oder Chromantimontitanoxide, Cobaltoxide oder  
Bismutvanadate ist.
- 14) Verfahren zur Herstellung einer Pigmentpräparation nach einem der  
10 Ansprüche 11 bis 13, indem die Verbindung(en) der Formel (1), und  
gegebenenfalls die weiteren Zusatzstoffe, bei der Pigmentsynthese, der Mahlung,  
Dispergierung oder Finish des Pigments zugegeben werden.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter | Application No  
PCT/EP 02/01989

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08G65/26 C09D11/00 C09D11/10 C09B67/00 C09D17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08G C09D C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 253 272 A (HOECHST AG) 20 January 1988 (1988-01-20) claim 1; examples	1-14
Y	EP 0 017 189 A (HOECHST AG) 15 October 1980 (1980-10-15) cited in the application claim 1	1-14
A	US 4 960 935 A (DIETZ ERWIN ET AL) 2 October 1990 (1990-10-02) page -	1
A	US 4 237 320 A (KRAPP HEINZ ET AL) 2 December 1980 (1980-12-02) page -	1
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 July 2002

Date of mailing of the international search report

12/07/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ellrich, K



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 02/01989

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 21 63 143 A (PPG INDUSTRIES INC) 3 August 1972 (1972-08-03) claims; example 16 -----	1-14
A	US 4 566 963 A (OTT GUENTHER ET AL) 28 January 1986 (1986-01-28) column 3, line 18-20 -----	1-14

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 02/01989

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0253272	A	20-01-1988	DE 3623296 A1	14-01-1988
			DE 3623297 A1	21-01-1988
			DE 3781842 D1	29-10-1992
			EP 0253272 A2	20-01-1988
			ES 2044876 T3	16-01-1994
			JP 2679991 B2	19-11-1997
			JP 63023920 A	01-02-1988
			US 5070159 A	03-12-1991
EP 0017189	A	15-10-1980	DE 2913176 A1	23-10-1980
			AR 230832 A1	31-07-1984
			AU 533637 B2	01-12-1983
			AU 5702180 A	09-10-1980
			BR 8002008 A	25-11-1980
			CA 1158384 A1	06-12-1983
			DE 3063254 D1	07-07-1983
			DK 140680 A ,B,	03-10-1980
			EP 0017189 A1	15-10-1980
			ES 489963 A1	01-10-1980
			JP 1477660 C	27-01-1989
			JP 55133337 A	17-10-1980
			JP 63026742 B	31-05-1988
US 4960935	A	02-10-1990	DE 3026127 A1	18-02-1982
			AU 540603 B2	29-11-1984
			AU 7271681 A	14-01-1982
			BR 8104394 A	30-03-1982
			DE 3162115 D1	08-03-1984
			DK 305581 A ,B,	11-01-1982
			EP 0044025 A2	20-01-1982
			FI 812152 A ,B,	11-01-1982
			JP 1631945 C	26-12-1991
			JP 2059134 B	11-12-1990
			JP 57048947 A	20-03-1982
			MX 153857 A	26-01-1987
US 4237320	A	02-12-1980	DE 2839463 A1	27-03-1980
			AT 63 T	15-05-1981
			CA 1107763 A1	25-08-1981
			DE 2960353 D1	20-08-1981
			EP 0009126 A1	02-04-1980
			ES 484034 A1	16-05-1980
			JP 55038890 A	18-03-1980
			US 4329176 A	11-05-1982
DE 2163143	A	03-08-1972	US 4001101 A	04-01-1977
			AT 321430 B	25-03-1975
			AU 461033 B	24-04-1975
			AU 3747471 A	23-08-1973
			BE 777034 A1	21-06-1972
			CA 981848 A1	13-01-1976
			CH 552648 A	15-08-1974
			DE 2163143 A1	03-08-1972
			FR 2118887 A2	04-08-1972
			IT 945823 B	10-05-1973
			JP 51015860 B	20-05-1976
			NL 7117646 A ,B,	26-06-1972
			US B167470 I5	02-03-1976

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

Int'l Application No  
PCT/EP 02/01989

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2163143	A	US 3937679 A US 8455686 I5 DE 2142449 A1 FR 2132152 A6	10-02-1976 02-03-1976 29-06-1972 17-11-1972
US 4566963	A	28-01-1986 DE 3409189 A1 AT 46524 T BR 8501118 A DE 3573125 D1 EP 0154775 A2 ES 541234 A1 JP 1772560 C JP 4064613 B JP 60210625 A	19-09-1985 15-10-1989 05-11-1985 26-10-1989 18-09-1985 01-04-1986 14-07-1993 15-10-1992 23-10-1985

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01989

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>		
IPK 7	C08G65/26	C09D11/00 C09D11/10 C09B67/00 C09D17/00
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7 C08G C09D C09B		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 253 272 A (HOECHST AG) 20. Januar 1988 (1988-01-20) Anspruch 1; Beispiele	1-14
Y	EP 0 017 189 A (HOECHST AG) 15. Oktober 1980 (1980-10-15) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1-14
A	US 4 960 935 A (DIETZ ERWIN ET AL) 2. Oktober 1990 (1990-10-02) Seite -	1
A	US 4 237 320 A (KRAPF HEINZ ET AL) 2. Dezember 1980 (1980-12-02) Seite -	1
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
5. Juli 2002		12/07/2002
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Ellrich, K

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Info: Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/01989

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 21 63 143 A (PPG INDUSTRIES INC) 3. August 1972 (1972-08-03) Ansprüche; Beispiel 16 -----	1-14
A	US 4 566 963 A (OTT GUENTHER ET AL) 28. Januar 1986 (1986-01-28) Spalte 3, Zeile 18-20 -----	1-14

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. des Aktenzeichen

PCT/EP 02/01989

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0253272 A	20-01-1988	DE 3623296 A1	14-01-1988
		DE 3623297 A1	21-01-1988
		DE 3781842 D1	29-10-1992
		EP 0253272 A2	20-01-1988
		ES 2044876 T3	16-01-1994
		JP 2679991 B2	19-11-1997
		JP 63023920 A	01-02-1988
		US 5070159 A	03-12-1991
EP 0017189 A	15-10-1980	DE 2913176 A1	23-10-1980
		AR 230832 A1	31-07-1984
		AU 533637 B2	01-12-1983
		AU 5702180 A	09-10-1980
		BR 8002008 A	25-11-1980
		CA 1158384 A1	06-12-1983
		DE 3063254 D1	07-07-1983
		DK 140680 A ,B,	03-10-1980
		EP 0017189 A1	15-10-1980
		ES 489963 A1	01-10-1980
		JP 1477660 C	27-01-1989
		JP 55133337 A	17-10-1980
		JP 63026742 B	31-05-1988
US 4960935 A	02-10-1990	DE 3026127 A1	18-02-1982
		AU 540603 B2	29-11-1984
		AU 7271681 A	14-01-1982
		BR 8104394 A	30-03-1982
		DE 3162115 D1	08-03-1984
		DK 305581 A ,B,	11-01-1982
		EP 0044025 A2	20-01-1982
		FI 812152 A ,B,	11-01-1982
		JP 1631945 C	26-12-1991
		JP 2059134 B	11-12-1990
		JP 57048947 A	20-03-1982
		MX 153857 A	26-01-1987
US 4237320 A	02-12-1980	DE 2839463 A1	27-03-1980
		AT 63 T	15-05-1981
		CA 1107763 A1	25-08-1981
		DE 2960353 D1	20-08-1981
		EP 0009126 A1	02-04-1980
		ES 484034 A1	16-05-1980
		JP 55038890 A	18-03-1980
		US 4329176 A	11-05-1982
DE 2163143 A	03-08-1972	US 4001101 A	04-01-1977
		AT 321430 B	25-03-1975
		AU 461033 B	24-04-1975
		AU 3747471 A	23-08-1973
		BE 777034 A1	21-06-1972
		CA 981848 A1	13-01-1976
		CH 552648 A	15-08-1974
		DE 2163143 A1	03-08-1972
		FR 2118887 A2	04-08-1972
		IT 945823 B	10-05-1973
		JP 51015860 B	20-05-1976
		NL 7117646 A ,B,	26-06-1972
		US B167470 15	02-03-1976

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte les Aktenzeichen

PCT/EP 02/01989

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2163143 A		US 3937679 A	10-02-1976
		US 8455686 I5	02-03-1976
		DE 2142449 A1	29-06-1972
		FR 2132152 A6	17-11-1972
US 4566963 A	28-01-1986	DE 3409189 A1	19-09-1985
		AT 46524 T	15-10-1989
		BR 8501118 A	05-11-1985
		DE 3573125 D1	26-10-1989
		EP 0154775 A2	18-09-1985
		ES 541234 A1	01-04-1986
		JP 1772560 C	14-07-1993
		JP 4064613 B	15-10-1992
		JP 60210625 A	23-10-1985

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**